

7-82024

Abstract

**PURPOSE:** To obtain the subject composition having a low dielectric constant and a high-frequency constant, also having a favorable electromechanical coupling coefficient, easy to process elements therefrom, and free from environmental problems.

**CONSTITUTION:** A piezoelectric ceramic composition of general formula  $(\text{NaXK}1-X)(\text{Nb}1-\text{YT}a\text{Y})\text{O}3$  ( $0.2 \leq X \leq 0.8$ ;  $0.0 \leq Y \leq 0.5$ ). Besides, this composition is incorporated with 0.01–2.0 wt.% of at least one kind of primary transition metal compound.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-82024

(43)公開日 平成7年(1995)3月28日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/495				
H 0 1 L 41/187				
		9274-4M	C 0 4 B 35/ 00 H 0 1 L 41/ 18	J 1 0 1 J
審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 3 頁)				

(21)出願番号	特願平5-248728	(71)出願人	000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号
(22)出願日	平成5年(1993)9月8日	(72)発明者	南川 忠洋 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
		(72)発明者	白露 幸祐 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
		(72)発明者	橘高 敏彦 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
		(74)代理人	弁理士 西澤 均

(54)【発明の名称】 圧電磁器組成物

(57)【要約】

【目的】 低誘電率と高周波数定数を有するとともに、良好な電気機械結合係数を有しており、かつ素子加工上の困難性が少なく、しかも環境上の問題を生じるおそれのない誘電体磁器組成物を提供することを目的とする。

【構成】 一般式：(Na<sub>X</sub>K<sub>1-X</sub>)(Nb<sub>1-Y</sub>Ta<sub>Y</sub>)O<sup>3</sup>

で表される圧電磁器組成物の、前記一般式中のX及びYを、

0.2 ≤ X ≤ 0.8

0.0 ≤ Y ≤ 0.5

の範囲とする。さらに、上記の圧電磁器組成物に対し、第一遷移金属を含む化合物の少なくとも1種を、その含有率が0.01～2.0重量%になるような割合で添加する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式： $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$

で表され、かつ、前記一般式中のX及びYが、

$0.2 \leq X \leq 0.8$

$0.0 \leq Y \leq 0.5$

の範囲にあることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項2】 請求項1記載の圧電磁器組成物に対して、第一遷移金属を含む化合物の少なくとも1種を、その含有率が0.01～2.0重量%になるような割合で添加したことを特徴とする圧電磁器組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本願発明は、圧電セラミック素子、特に、圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子などの材料として有用な圧電磁器組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】圧電セラミックフィルタや圧電セラミック発振子などの圧電セラミック素子に用いられる材料（圧電磁器組成物）として、従来より、チタン酸ジルコン酸鉛（ $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ）を主成分とする圧電磁器組成物が広く用いられており、さらに、その圧電特性を改善するために種々の微量添加物を添加した圧電磁器組成物が提案されている。

【0003】そして、これらの圧電磁器組成物として、例えば、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ のPbの一部をBa, Sr, Caなどの二価の元素で置換したもの、あるいは $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ に第三成分として、 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ や $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ を固溶させたものなどが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ を主組成とする上記従来の圧電磁器組成物においては、圧電性と誘電率との間に相関関係があり、一般に圧電性を大きくすると誘電率も大きくなる傾向がある。したがって、誘電損失が大きくなるような高周波用デバイスに用いるには適当でないという問題点がある。

【0005】また、チタン酸ジルコン酸鉛では、その周波数定数は2000Hz・m程度であり、例えば、10MHzの共振周波数を持つ素子を得ようとする、厚み振動を利用する場合、その厚みを0.2mm程度にまで薄くする必要があり、加工が困難になるという問題点がある。

【0006】さらに、組成中に重金属であるPbを60%程度含有しているため、Pbが外部に排出されて環境問題が発生しないように管理する必要があり、製造工程が複雑になるという問題点がある。

【0007】本願発明は、上記問題点を解決するものであり、低い誘電率と高い周波数定数を有するとともに良好な電気機械結合係数を有しており、素子加工上の困難

性が少なく、しかもPbを含有せず、環境上の問題を生じるおそれのない圧電磁器組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本願第1の発明の圧電磁器組成物は、

一般式： $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$

で表され、かつ、前記一般式中のX及びYが、

$0.2 \leq X \leq 0.8$

$0.0 \leq Y \leq 0.5$

の範囲にあることを特徴とする。

【0009】また、本願第2の発明の圧電磁器組成物は、上記圧電磁器組成物に対して、第一遷移金属を含む化合物の少なくとも1種を、その含有率が0.01～2.0重量%になるような割合で添加したことを特徴とする。

【0010】本願第1の発明の圧電磁器組成物において、X（すなわちNaのモル分率）を0.2～0.8としたのは、Xがこの範囲を外れると完全な焼結体を得ることができないことによる。

【0011】また、Y（すなわちTaのモル分率）を0.0～0.5としたのは、Yが0.5を越えると室温における圧電性が失われ、圧電材料としての用途に供することができなくなることによる。

【0012】さらに、本願第2の発明の圧電磁器組成物において、第一遷移金属を含む化合物の少なくとも1種を添加するようにしたのは、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ などの第一遷移金属を含む化合物を添加した場合に圧電性が向上することによる。

【0013】そして、その添加割合を0.01～2.0重量%の範囲としたのは、添加量が0.01重量%未満の場合には、圧電性がほとんど改善されず、また、2.0重量%を越えて添加した場合には、圧電性向上の効果が顕著でなくなること、及び完全に焼結することが困難になることによる。

【0014】

【実施例】以下、本願発明の実施例を示して、その特徴とするところをさらに具体的に説明する。

【0015】まず、出発原料として、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ を用意し、これらの出発原料を表1に示すような組成となるように秤取して、ボールミルを用いて約5時間湿式混合し、得られた混合物を乾燥した後、700～900℃で仮焼した。それから、この仮焼体を粗粉碎した後、有機バインダを適量加え、ボールミルを用いて5～10時間湿式粉碎し、40メッシュのふるいを通して粒度調整を行った。次に、これを750～1000kg/cm<sup>2</sup>の圧力で直径12mm、厚さ1.2mmの円板に成形した後、1000～1250℃の温度で焼成を行ない、磁器円板を得た。

【0016】そして、この磁器円板の表面（両主面）に、通常の方法により、銀ペーストを塗布焼付けして銀電極を形成した後、150～200℃の絶縁オイル中で3～5kV/mmの直流電圧を30分間印加して分極処理を施し、圧電磁器円板（試料）を得た。

【0017】そして、これらの各圧電磁器円板（試料）について、比誘電率（ $\epsilon_r$ ）、径方向及び厚み方向の振

動における電気機械結合係数（ $K_p$ 及び $K_t$ ）、周波数定数及び共振周波数の温度変化率 $f-TC$ を測定した。その結果を表1に示す。なお、上記特性は、インピーダンス測定器により共振周波数及び反共振周波数を測定し、計算により求めた。

【0018】

【表1】

試料番号	組 成 (mol)				特 性				
	X	Y	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\epsilon_r$	$k_p$ (%)	$k_t$ (%)	周波数定数 (Hz·n)	$f-TC$ (ppm/℃)
1	0.5	0.0	0.0	0.0	150	30	36	3520	-100
2	0.5	0.0	0.0	0.5	280	43	43	3480	-120
3	0.5	0.0	0.5	0.0	250	40	41	3450	-80
4	0.6	0.0	0.0	1.0	300	46	45	3450	-50
5	0.6	0.0	1.0	0.0	270	42	44	3440	-100
6	0.4	0.0	0.0	0.5	200	27	33	3500	-200
7	0.4	0.0	0.0	1.0	220	30	35	3490	-120
8	0.5	0.1	0.0	0.5	330	48	50	3450	-10
9	0.5	0.2	0.0	0.5	360	45	48	3420	+60
10	0.5	0.3	0.0	0.5	400	39	42	3390	+150
11	0.4	0.1	0.0	0.5	300	40	43	3480	-10
12	0.4	0.2	0.0	0.5	340	37	40	3450	+90

【0019】表1に示すように、この発明の実施例にかかる各試料については、 $\epsilon_r$ が150～400、 $K_p$ が27～48%、 $K_t$ が33～50%、周波数定数が3390～3520、 $f-TC$ が-200～+150の範囲にあり、従来のチタン酸ジルコン酸鉛系の圧電磁器組成物では限界があった、低誘電率及び高周波数定数が実現されており、かつ、比較的良好な電気機械結合係数が得られていることがわかる。

【0020】なお、本願発明の圧電磁器組成物は、上記実施例に限定されるものではなく、発明の要旨の範囲内において、その組成を変化させることが可能である。

【0021】

【発明の効果】上述のように、本願第1の発明の圧電磁器組成物は、一般式： $(Na_xK_{1-x})(Nb_{1-y}Ta_y)O_3$ で表され、かつ、前記一般式中のX及びYが、 $0.2 \leq X \leq 0.8$ 、 $0.0 \leq Y \leq 0.5$ の範囲にあるような組成を有していることから、従来のチタン酸ジルコン酸鉛系の圧電磁器組成物では限界があった低誘電率と高周波数定数を同時に実現するとともに、比較的良好な電

気機械結合係数を得ることができる。

【0022】また、本願第2の発明の圧電磁器組成物は、本願第1の発明の圧電磁器組成物に、さらに、第一遷移金属を含む化合物の少なくとも1種を、その含有率が0.01～2.0重量%になるような割合で添加しているため、上記第1の発明の圧電磁器組成物よりもさらに圧電性に優れた圧電磁器組成物を得ることが可能になる。

【0023】したがって、本願発明の圧電磁器組成物によれば、低誘電損失の高周波フィルタに応用するのに適したセラミック素子を得ることができる。

【0024】また、周波数定数が従来のチタン酸ジルコン酸鉛系の圧電磁器組成物より大きい（約1.5倍）ことから、同じ共振周波数を有する素子を得ようとした場合に、その寸法（厚み）が約1.5倍になり、それだけ、素子加工上の問題を軽減することが可能になる。

【0025】さらに、組成中にPbを含有しないので、Pbが排出されることによる環境問題の発生を防止することができる。